



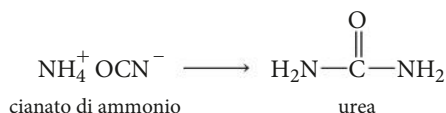
**Chimica organica,
biochimica
e laboratorio**

1

Struttura e legami dei composti organici

1.1 La nascita della chimica organica

Il 1828 segna la data di nascita della moderna **chimica organica**. Tale data coincide con la sintesi in laboratorio dell'urea, a opera del chimico tedesco Friedrich Wöhler:



Prima di allora si riteneva che i composti organici potessero essere sintetizzati solo da organismi viventi e non in laboratorio.

Mancavano ancora alcuni fondamentali tasselli per completare il quadro interpretativo della disciplina.

Una prima spallata al muro di pregiudizi che divideva la chimica organica dalla inorganica la diede William Brande nel 1848. La chimica era finalmente unificata e gli stessi principi valevano sia per l'organica sia per l'inorganica.

Nel 1852 nasceva il concetto di valenza a opera di Edward Frankland. Qualche anno dopo, nel 1858, maturava l'idea della tetra-valenza del carbonio grazie alle ricerche di August Kekulé e Archibald Couper.

Indubbiamente, uno dei principali contributi alla chimica organica fu la geniale intuizione di Jacobus Henricus van't Hoff e Joseph Achille Le Bel riguardo la struttura tetraedrica dell'atomo di carbonio.

È proprio l'atomo di carbonio l'elemento chiave della chimica organica; quest'ultima studia infatti tutte le sostanze che lo contengono (altresì dette «organiche»).

Fra i tanti elementi della tavola periodica il carbonio è il solo a possedere proprietà eccezionali e un potere di combinazione illimitato. Sino a oggi sono stati preparati ex novo, o isolati da fonti naturali, non meno di venti milioni di composti organici. Sono pochi gli elementi della tavola periodica che non formano composti con il carbonio.



Un particolare di Atomium, monumento costruito a Bruxelles nel 1958 che ripropone una struttura atomica.

1.2 Struttura elettronica degli atomi

Prima di descrivere la struttura delle sostanze organiche, è necessario illustrare le caratteristiche dell'atomo, cuore e base di tutte le molecole.

L'atomo è un «edificio» costruito con tre diverse particelle: il **proton**e, il **neutrone** e l'**elettrone**.

Protoni e neutroni formano i nuclei di tutti gli elementi chimici e gli elettroni si trovano confinati nello spazio intorno al nucleo. Per sua natura l'atomo è neutro, cioè possiede cariche positive nel nucleo (protoni) e altrettante cariche negative (elettroni), che girano intorno a quest'ultimo.

Le zone di spazio in cui è più probabile trovare gli elettroni sono dette **orbitali atomici**.

Esistono diversi tipi di orbitali, ciascuno dei quali viene indicato mediante una specifica lettera. Per qualsiasi valore di n (numero quantico principale) l'orbitale s è unico, gli orbitali p sono tre, i d sono cinque, gli f sono sette.

La **Tabella 1.1** chiarisce questo concetto.

ricorda

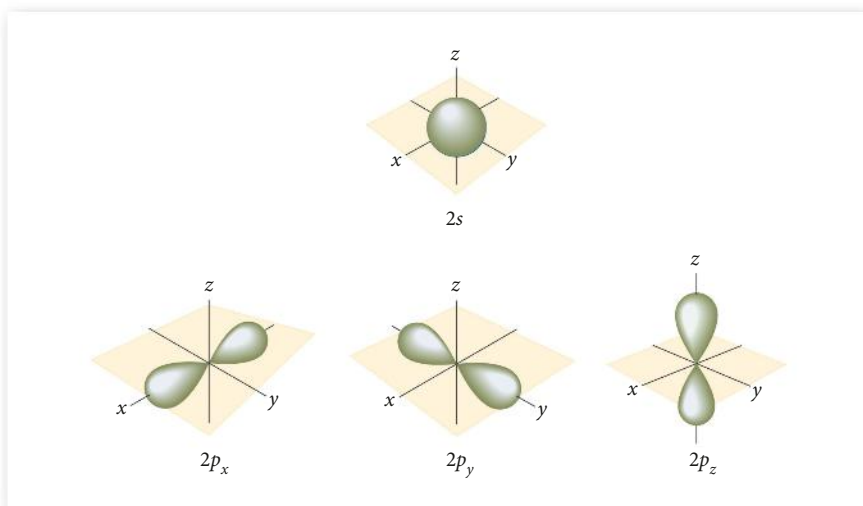
Il **numero quantico principale (n)** definisce il livello energetico dell'elettrone ed è associato alla dimensione dell'orbitale.

Tabella 1.1 Orbitali ed elettroni.

Tipo di Orbitale	Numero di orbitali	Numero massimo di elettroni per orbitale
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

Le forme di alcuni orbitali sono disegnate nella **Figura 1.1**, riportata nella pagina seguente. Resta inteso che tutti gli orbitali s avranno la stessa forma e così pure i p , i d e gli f . Gli orbitali dello stesso tipo si differenziano per la grandezza a seconda del numero quantico principale n (quando $n = 1$ l'orbitale s sarà indicato come $1s$; quando $n = 2$ l'orbitale s sarà chiamato $2s$ e così via). Vi è differenza tra orbitali $1s$ e $2s$? Certamente. L'orbitale $1s$ è più piccolo e ha energia minore rispetto all'orbitale $2s$. Man mano che aumenta il numero quantico n , cresce il volume degli orbitali e l'energia associata agli stessi.

Figura 1.1 Forma approssimata dell'orbitale s e dei tre orbitali atomici p_x , p_y , p_z .

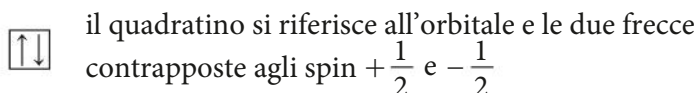


ricorda

Lo **spin elettronico** è la proprietà dell'elettrone di comportarsi come una sfera in rotazione. I due stati di spin si possono rappresentare con una rotazione oraria o antioraria intorno a un asse passante per l'elettrone. Sono identificati dal **numero quantico magnetico di spin, m_s** .

Il «riempimento» degli orbitali avviene secondo le seguenti regole.

- 1) Ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni purché di *spin* opposti (*principio di Pauli*). Orbitale e spin dei due elettroni vengono indicati nel modo seguente:



- 2) Vengono occupati prima gli orbitali a energia più bassa e poi quelli a energia superiore (*principio di Aufbau della costruzione progressiva*).
- 3) Se ci sono più orbitali della stessa energia, gli elettroni prima occupano singolarmente ciascun orbitale e poi si accoppiano (*regola di Hund*).

La distribuzione degli elettroni di un atomo all'interno degli orbitali rappresenta la **configurazione elettronica** dell'atomo. Nella **Tabella 1.2** sono riportate le configurazioni elettroniche di alcuni elementi.

Tabella 1.2 Configurazione elettronica di alcuni elementi.

Elemento	Orbitali					Configurazione elettronica
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
H	↑					1s ¹
He	↑↓					1s ²
Li	↑↓	↑				1s ² 2s ¹
C	↑↓	↑↓	↑	↑		1s ² 2s ² 2p ²
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s ² 2s ² 2p ³
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s ² 2s ² 2p ⁴
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ² 2s ² 2p ⁵
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶

1.3 Regola dell'ottetto e simbolismo di Lewis

Nel 1916 il chimico-fisico Gilbert Newton Lewis propose di rappresentare gli atomi nel modo seguente: il simbolo di ciascun elemento circondato da un numero di puntini uguale al numero di elettroni nello strato più esterno. Tale rappresentazione degli elementi è chiamata *struttura di Lewis* o *struttura a puntini*.

La **Tabella 1.3** riporta le strutture di Lewis relative ai primi 18 elementi della tavola periodica.

Tabella 1.3 Struttura di Lewis dei primi 18 elementi.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H•							He•
Li•	Be•	B•	•C•	•N•	:O•	:F•	:Ne•
Na•	Mg•	Al•	•Si•	•P•	:S•	:Cl•	:Ar•

Osservandola, ci accorgiamo che i membri del gruppo I hanno un solo elettrone di valenza, i membri del gruppo II due elettroni e così via, sino al gruppo VIII.

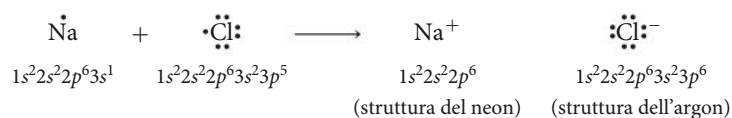
I sei elementi di quest'ultimo gruppo (elio, neon, argon, cripton, xenon e radon) sono gli unici a possedere strati esterni con otto elettroni e sono pertanto chiamati **gas nobili**, in virtù della loro grande stabilità chimica. Al fine di raggiungere la stessa stabilità, gli altri elementi tendono ad acquisire la configurazione esterna con otto elettroni, secondo la cosiddetta **regola dell'ottetto**, enunciata da Lewis nel 1916. L'idrogeno con un solo elettrone, il litio con tre e il berillio con quattro tendono invece ad assumere la struttura dell'elio, che possiede solo due elettroni esterni.

Tutti gli elementi raggiungono le strutture elettroniche tipiche dei gas nobili in tre distinte maniere: cedendo, acquistando o mettendo in comune gli elettroni più esterni. I principali legami chimici, *ionico*, *covalente* e *metallico*, nascono in seguito ai tre meccanismi di cessione, acquisto o scambio di elettroni.

A. Legame ionico

La formazione del cloruro di sodio, NaCl, rappresenta un classico esempio di **legame ionico**.

Il sodio possiede un elettrone esterno, debolmente legato, che può «essere strappato» con una certa facilità, mentre il cloro ha bisogno di un elettrone per completare il suo strato esterno. Il processo di formazione di NaCl si schematizza, quindi, nel modo seguente.



Il trasferimento dell'elettrone dal sodio al cloro produce i due ioni Na^+ e Cl^- , che si attraggono l'un l'altro per effetto della forza di Coulomb.

storia della chimica

Gilbert Newton Lewis (Weymouth, 1875-Berkeley, 1946) è stato uno dei più importanti chimici del ventesimo secolo, grazie ai suoi contributi alla teoria del legame e allo studio delle soluzioni acido-base e della termodinamica.

1.4 Elettronegatività e legami chimici

L'**elettronegatività** misura l'attrazione relativa degli atomi verso le coppie di elettroni condivisi nel legame covalente.

Il centro delle cariche positive non coincide più con il centro delle cariche negative e si ha un *dipolo*. La scala di elettronegatività più nota è stata proposta dal chimico americano Linus Pauling.

In essa il fluoro ha il valore di elettronegatività più alto (3,98). Seguono l'ossigeno (3,44), il cloro (3,16), l'azoto (3,04). Il cesio è l'elemento meno elettronegativo (0,79):

storia della chimica

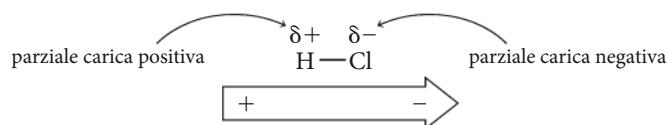
Linus Pauling (Portland, 1901- Big Sur, 1994) ha ottenuto due premi Nobel, per la chimica nel 1954 e per la pace nel 1962.

		crescente																				
		↑ crescente																				
		■ elettronegatività alta ■ elettronegatività media ■ elettronegatività bassa																				
		I																				
		II																				
		III																				
		IV																				
		V																				
		VI																				
		VII																				
		VIII																				
	H																	He				
	2,20																					
	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
	0,98	1,57															2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	
	Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
	0,93	1,31															1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
	0,82	0,95	1,22	1,33	1,60	2,16	1,90	2,20	2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	2,10	2,66					
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
	0,79	0,89	1,10	1,30	1,50	2,36	1,90	2,20	2,20	2,28	2,54	1,90	2,04	2,33	2,02	2,00	2,20					
	Fr	Ra																				
	0,70	0,90																				

TAVOLA PERIODICA INTERATTIVA

I legami chimici descritti in precedenza (ionico e covalente) rappresentano casi limite.

In merito all'acido cloridrico, l'equilibrio generale della molecola non si altera, così come la sua neutralità globale. Tuttavia, sono presenti due poli, uno parzialmente negativo (l'atomo di cloro) e uno parzialmente positivo (l'atomo di idrogeno). Il legame è quindi polare:



Spesso i composti hanno proprietà chimiche e fisiche tali da far ritenere possibile l'esistenza contemporanea del legame covalente e di quello ionico.

Possiamo usare l'elettronegatività per capire se in una molecola prevalga il legame ionico o quello covalente. Infatti, maggiore è la differenza di elettronegatività fra i due atomi che contraggono il legame, più elevati sono il carattere ionico e la polarità del legame (**Tabella 1.4**, riportata nella pagina seguente). Mostriamo alcuni esempi:

	H—H	Br—Br	H—Cl
elettronegatività	2,20 2,20	2,96 2,96	2,20 3,16
<i>differenza di elettronegatività</i>	0	0	0,96
	legame covalente non polare	legame covalente non polare	legame covalente polare
	I—Cl	Na ⁺ Cl ⁻	Mg ²⁺ O ²⁻
elettronegatività	2,66 3,16	0,93 3,16	1,31 3,44
<i>differenza di elettronegatività</i>	0,50	2,23	2,13
	legame covalente polare	legame ionico	legame ionico

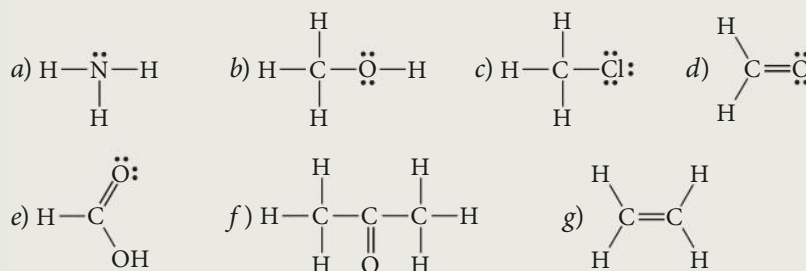
Tabella 1.4 Carattere ionico dei legami in funzione dell'elettronegatività.

Differenza elettronegatività		Percentuale carattere ionico
↑ covalente	0,1	0,5%
	0,3	2%
	0,5	6%
	0,7	12%
	0,9	19%
	1,1	26%
	1,3	34%
	1,5	48%
	1,7	51%
	1,9	59%
↓ ionico	2,1	67%
	2,3	74%
	2,5	79%
	2,7	84%
	2,9	88%
	3,1	91%
	3,3	93%

Semplificando, si può affermare che, se la differenza di elettronegatività è maggiore di 1,9, il legame sarà in prevalenza ionico. Per valori inferiori di differenza di elettronegatività avremo legami covalenti più o meno polari.

Prova Tu 4 Disegna le strutture di Lewis dei seguenti ioni: a) CO_3^{2-} ; b) ClO^- ; c) HS^- ; d) $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$; e) CH_3OH_2^+ .

Prova Tu 5 Per ciascuno dei seguenti legami, stabilisci qual è l'atomo parzialmente positivo (δ^+) e quale parzialmente negativo, (δ^-).



1.5 Forma delle molecole e angoli di legame

Obiettivo non secondario delle numerose teorie sul legame chimico è quello di prevedere, con buona approssimazione, la geometria delle molecole. Nel 1957, il chimico canadese Ronald James Gillespie mise a punto una semplice teoria che, dalle formule di Lewis, consente di ricavare le strutture molecolari. Tale teoria si basa sul principio di Pauli, con

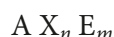
alcune semplificazioni. Pertanto, la disposizione degli atomi intorno a un atomo centrale dipende dal numero di coppie di elettroni che circondano quest'ultimo. Dal momento che le nubi di carica negativa si respingono, le coppie di elettroni esterni si dispongono nello spazio il più lontano possibile l'una dall'altra, in modo da formare il massimo angolo.

L'espressione «coppie di elettroni» si riferisce sia agli elettroni impegnati nel legame covalente, sia ai doppietti liberi. La teoria in esame è denominata **VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)**, teoria della repulsione delle coppie di elettroni del «guscio» di valenza).



I legami covalenti doppi e tripli, ai fini della geometria molecolare, «valgono» quanto un legame covalente singolo. Perciò, dalla formula e dal numero di coppie elettroniche libere si può risalire alla disposizione nello spazio della molecola.

Si calcola il numero dei gruppi sommando il numero di atomi (X) legati all'atomo centrale (A), e il numero di coppie elettroniche libere (E), presenti intorno all'atomo centrale: numero gruppi = $nX + mE$.

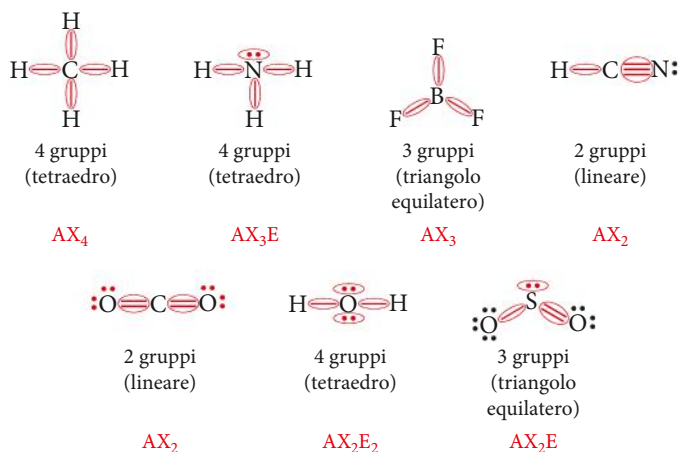


A = atomo centrale

X = atomi legati con legame covalente (singolo, doppio, triplo)

E = coppie di elettroni liberi

Ecco alcuni esempi con l'indicazione della disposizione nello spazio dei vari gruppi:



Come mostra la **Tabella 1.5** riportata nella pagina seguente, per *due* coppie di elettroni la struttura è lineare, per *tre* coppie è quella di un triangolo equilatero, per *quattro* coppie la struttura è tetraedrica.

Un'attenzione particolare meritano le tre strutture di CH₄, NH₃, H₂O.

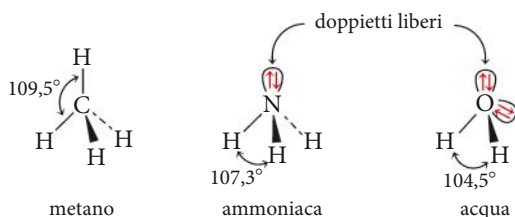
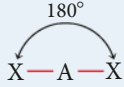
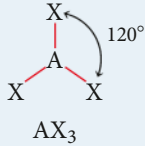
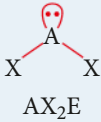
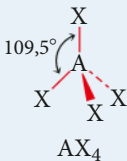
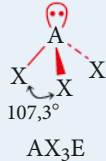
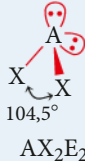


Tabella 1.5 Forme delle molecole e angoli di legame.

Numero gruppi	Tipo molecola	Forma	Esempi
2	AX ₂	lineare 	BeCl ₂ CO ₂ BeH ₂
3	AX ₃ AX ₂ E	triangolo equilatero  	BF ₃ BCl ₃ :SO ₂
4	AX ₄ AX ₃ E AX ₂ E ₂	tetraedro   	CH ₄ :NH ₃ H ₂ O: CCl ₄ SO ₄ ²⁻

Come mostra la tabella, nel metano gli angoli di legame sono ampi 109,5°, come in un tetraedro regolare. Nel caso dell'ammoniaca, la «compressione» dell'angolo di legame (107,3°) è dovuta all'ingombrante doppietto elettronico libero dell'azoto. Per l'acqua la «compressione» di due doppietti elettronici liberi è ancora più forte e l'angolo di legame scende a 104,5°.

Prova Tu 6 Qual è la forma delle seguenti molecole? Quali sono gli angoli?
 a) H—C≡N; b) H₃COH; c) H₂CO; d) SO₃; e) BeF₂; f) CH₃—NH₂;
 g) CH₃—Mg—Br.

1.6 Rappresentazione delle molecole

Prendiamo in considerazione la molecola del metano, per esaminarne le possibili rappresentazioni.

Nella **struttura in 3D** (Figura 1.2a) i legami a tratto pieno giacciono sul piano della pagina. I legami a cuneo tratteggiato affondano sotto il piano della pagina. I legami a cuneo pieno si trovano sopra il piano della pagina.

Il **modello a sfere e aste** (Figura 1.2b) mette in evidenza i legami che uniscono gli atomi.

Il **modello a spazio pieno o compatto** (Figura 1.2c) mette in risalto il volume occupato dagli atomi.

La **mappa del potenziale elettrostatico** (Figura 1.2d) evidenzia la distribuzione elettronica all'interno della molecola. Le parti rosse indicano cariche negative parziali (ricche di elettroni), le parti blu indicano cariche positive parziali (povere di elettroni).

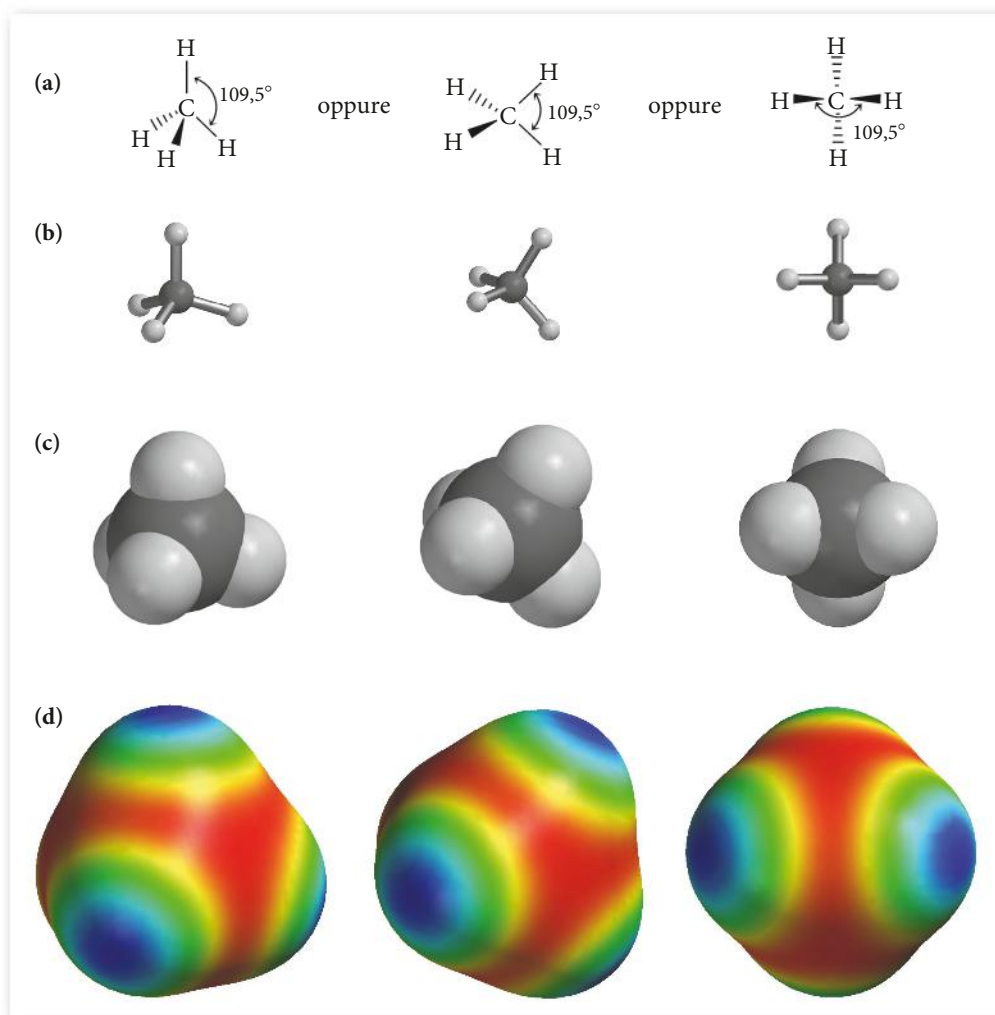


Figura 1.2 Quattro modi di rappresentare il metano.

1.7 Orbitali atomici e orbitali molecolari

La teoria di Lewis lascia senza risposta importanti quesiti sul legame chimico. Per esempio, non giustifica la relazione esistente fra reattività e struttura della molecola. Mentre i legami singoli carbonio-carbonio mostrano una relativa inerzia chimica, il doppio e il triplo legame sono molto reattivi. Pertanto, è necessario far ricorso a un altro modello di legame chimico.

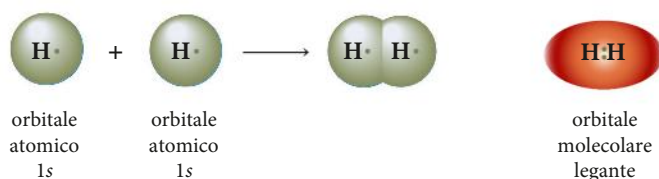
Il metodo più moderno per descrivere le strutture organiche è la **teoria degli orbitali molecolari**. Secondo tale teoria, il legame covalente si forma quando l'orbitale di un atomo si combina con l'orbitale di un altro atomo.

Dalla combinazione di una coppia di orbitali atomici nascono due orbitali molecolari. Quello a più bassa energia trattiene i due elettroni di legame e viene chiamato *orbitale molecolare legante*. L'altro orbitale molecolare, che rimane vuoto, è denominato *antilegante*. In questo testo, quando parleremo di orbitali molecolari, faremo sempre e soltanto riferimento agli orbitali molecolari leganti a energia più bassa, trascurando tutti gli altri orbitali.

nota

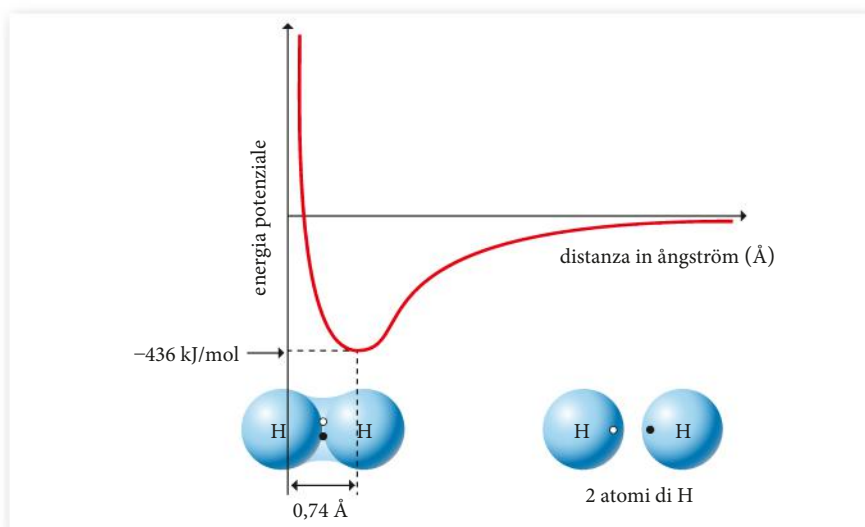
Le mappe del potenziale elettrostatico saranno rappresentate, lungo il testo, nei box **Vedere la chimica**.

Vediamo come si forma il semplice orbitale molecolare legante dell'idrogeno, per combinazione di due orbitali atomici 1s:



Gli elettroni si muovono per la maggior parte del tempo tra i due nuclei (i due protoni dei due atomi di idrogeno). Nasce una forza attrattiva tra gli elettroni e i protoni in grado di vincere la repulsione protone-protone (**Figura 1.3**). L'energia del legame è pari a 104 kcal/mol (1 kcal = 4,184 kJ), cioè è necessaria una tale quantità di energia per spezzarlo. La stabilità del legame è anche dovuta al fatto che i suoi due componenti (gli atomi di idrogeno), a causa della condivisione elettronica, assumono la configurazione elettronica esterna ($1s^2$) dell'elio.

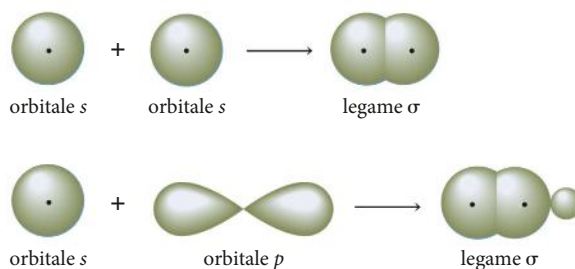
Figura 1.3 Curva dell'energia potenziale per la formazione della molecola di idrogeno (H_2). Quando i due atomi di idrogeno si avvicinano, nasce una intensa forza di attrazione. Per allontanarli o avvicinarli ulteriormente da questa condizione di equilibrio, occorre spendere energia.



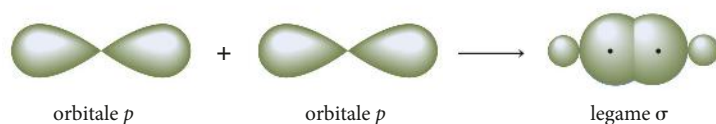
È necessario tenere presente un'importante distinzione relativa ai legami covalenti. Infatti, in base al modo in cui interagiscono gli orbitali, i legami covalenti possono essere di due tipi: **legami σ (sigma)** e **legami π (pi greco)**.

Se la combinazione degli orbitali avviene lungo la congiungente i nuclei degli atomi (testa contro testa) il legame è di tipo σ .

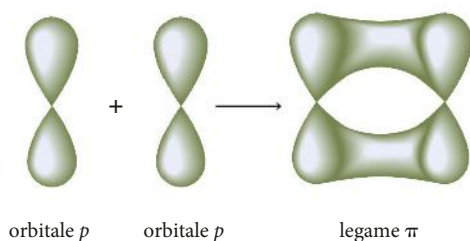
Per questo tipo di legame la sovrapposizione orbitalica è massima e, pertanto, il legame che ne deriva è molto forte. Quando si sovrappongono due orbitali atomici s , o un orbitale s e un orbitale p , si formano sempre orbitali molecolari σ (sigma), cioè legami forti.



Per la sovrapposizione di due orbitali atomici p ci sono due possibilità. Se la sovrapposizione è frontale, come nei casi precedenti, il legame è σ .



Se la combinazione degli orbitali avviene lateralmente, il legame covalente è di tipo π .



I legami σ sono sempre più forti dei legami π . Vedremo più avanti l'importanza dei legami σ e π nella struttura delle molecole organiche.

1.8 Ibridazione nelle molecole organiche: sp^3 , sp^2 , sp

È stato relativamente semplice descrivere la formazione di H_2 . Ora impariamo come disegnare la struttura delle molecole organiche.

A. Ibridazione sp^3

Fra il 1931 e il 1936 Linus Pauling sviluppò la sua **teoria del legame di valenza (Valence Bond)**, integrando i dati sperimentali con i concetti della meccanica quantistica. Al fine di comprenderne le importanti implicazioni, assumiamo come esempio il metano, CH_4 . Relativamente a tale molecola, i dati sperimentali accertati affermano quanto segue.

- 1) I quattro legami C—H sono identici: hanno la stessa lunghezza di legame (1,095 Å) e la stessa energia di legame ($104 \text{ kcal mol}^{-1}$).
- 2) I quattro atomi di idrogeno sono disposti ai vertici di un tetraedro regolare e tutti gli angoli di legame sono uguali ($109,5^\circ$).

Queste osservazioni sono in contrasto con quanto si conosce sulla struttura dell'atomo di carbonio nel suo stato fondamentale (l'elemento ha sei elettroni da sistemare negli orbitali).

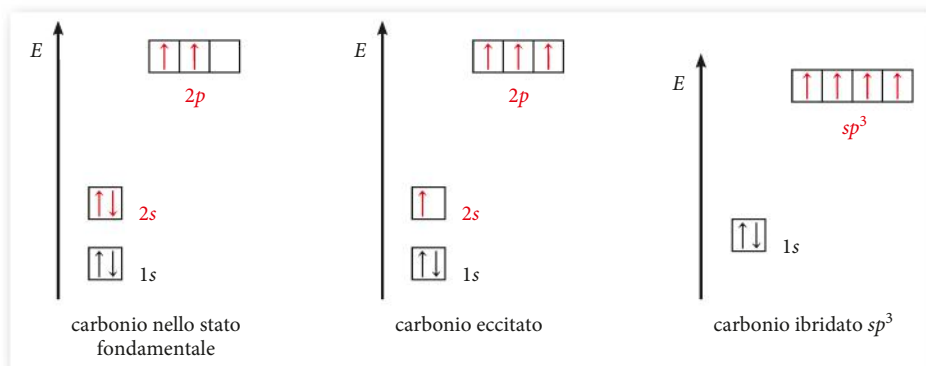
Come si può notare osservando la **Figura 1.4**, riportata nella pagina seguente, il carbonio ha solo due orbitali semipieni (i $2p$), pertanto dovrebbe dare origine solo a due legami covalenti.

In realtà il carbonio è prevalentemente tetravalente, cioè in grado di formare quattro legami con altri atomi.

Per poter interpretare questa «anomalia», Pauling introdusse il concetto di **ibridazione**. La prima approssimazione di cui si serve la teoria del legame di valenza è la «promozione» di un elettrone dall'orbitale $2s$ (a energia più bassa) nell'orbitale $2p$ vuoto. L'atomo di carbonio «eccitato» presenta in tal modo quattro orbitali semipieni per cui «potrebbe» intrattenere quattro legami. Tuttavia, dato che l'orbitale atomico $2s$ ha

una energia inferiore e ha una forma diversa rispetto ai tre orbitali $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), dovremmo avere tre legami uguali e uno diverso.

Figura 1.4 I tre schemi mostrano come avviene il passaggio fra lo stato fondamentale del carbonio e l'ibrido sp^3 ($E =$ energia).



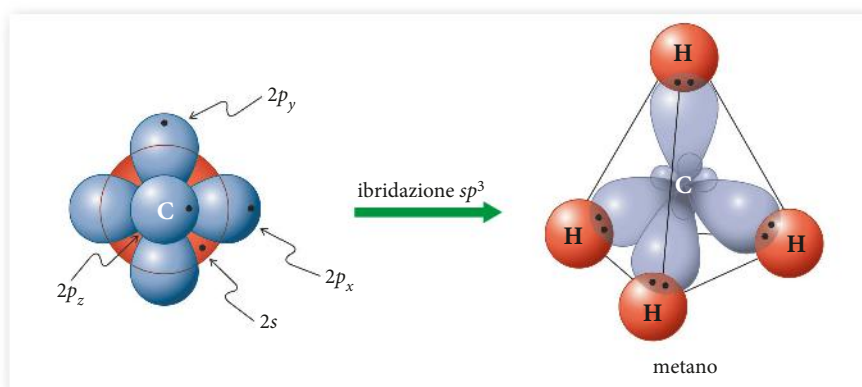
Tutto ciò è in netto contrasto con quanto accertato sulla struttura del metano. La teoria del legame di valenza aggira l'ostacolo e suggerisce il mescolamento matematico delle funzioni d'onda (non è un reale fenomeno fisico!) dell'orbitale $2s$ con i tre orbitali $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$).

Come risultato si ottengono quattro nuovi orbitali di forma, energia e disposizione nello spazio del tutto diverse da quelle originarie dei quattro orbitali atomici. Questa operazione matematica prende appunto il nome di *ibridazione*.

I nuovi quattro orbitali ibridi, chiamati sp^3 , hanno per $3/4$ il carattere degli orbitali $2p$ e per $1/4$ le caratteristiche dell'orbitale $2s$ (**Figura 1.5**).

VIDEOLEZIONE
L'ibridazione dell'atomo di carbonio

Figura 1.5 Rappresentazione approssimata degli orbitali $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, che concorrono alla formazione dei quattro orbitali ibridi sp^3 del carbonio, disposti a $109,5^\circ$ l'uno dall'altro.



Il più semplice composto del carbonio, il metano, appartiene a una vastissima classe di sostanze (gli alcani) in cui il carbonio è ibridato sp^3 . Le strutture del metano e dell'etano (altro alcano) sono rappresentate, rispettivamente, nelle **Figure 1.6** e **1.7**.

Figura 1.6 Modello del metano. La formazione della molecola di metano comporta la sovrapposizione dei quattro orbitali ibridi del carbonio agli orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno.

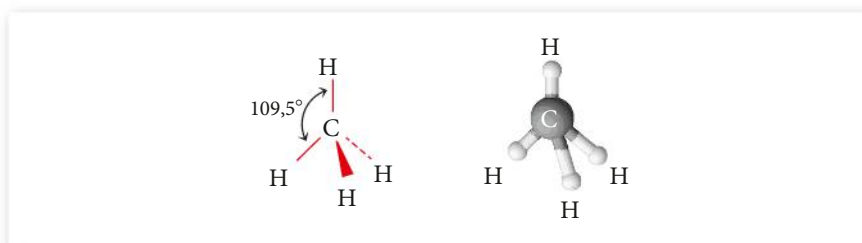
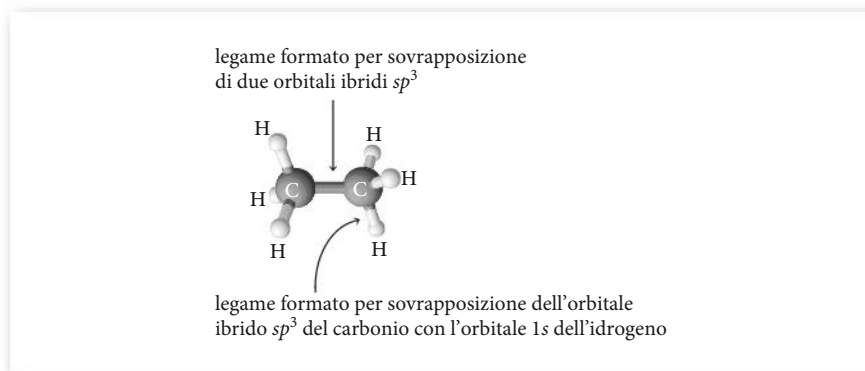
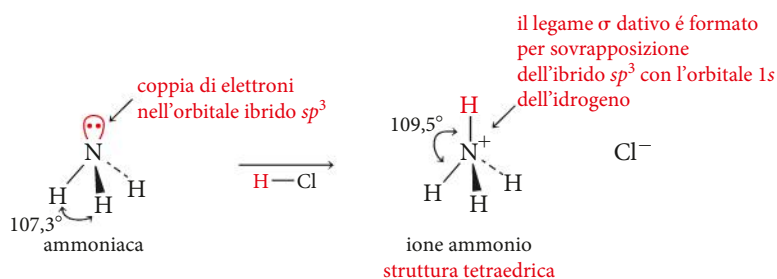


Figura 1.7 Modello dell'etano.

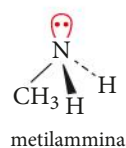


L'ibridazione sp^3 non è predominio esclusivo dell'atomo di carbonio, ma può essere utile anche per interpretare i legami e la geometria di alcuni composti dell'azoto, dell'ossigeno e di altri elementi. Come il metano, anche NH_3 ha angoli di legame che si avvicinano ai $109,5^\circ$ del tetraedro.

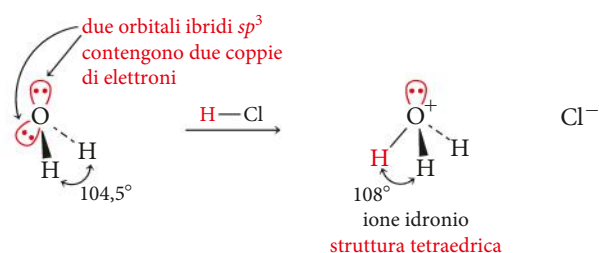
L'azoto ha la seguente struttura elettronica: $1s^2 2s^2 2p^3$. Possiede cinque elettroni di valenza. La teoria del legame di valenza prevede per N il mescolamento dell'orbitale $2s$ con i tre orbitali $2p$, per creare i quattro orbitali ibridi sp^3 . Pertanto, le strutture dell'ammoniaca e dello ione ammonio, che si forma per reazione con HCl , sono le seguenti:



Le ammine sono composti organici caratterizzati da una geometria dell'azoto simile a quella descritta sopra:



Anche l'ossigeno, nei suoi composti con legami singoli, è descritto come ibridato sp^3 . Prendiamo come esempio, a tal proposito, le molecole dell'acqua e lo ione idronio, che si forma per reazione con HCl :



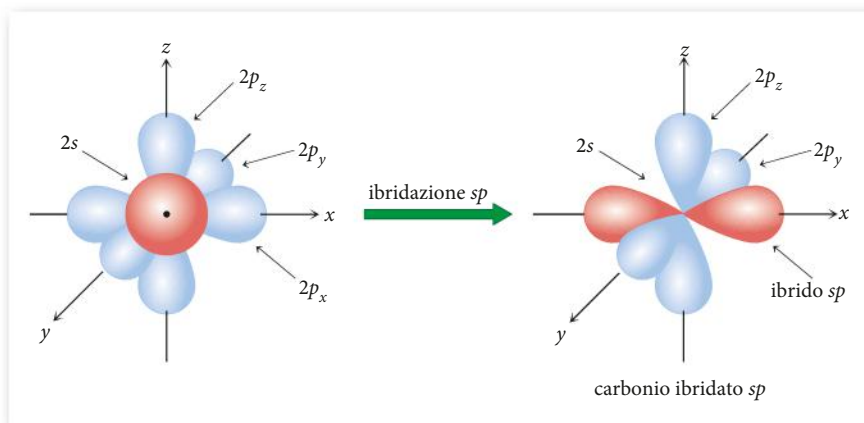


Figura 1.9 Rappresentazione approssimata degli orbitali atomici $2s$ e $2p_x$, che originano i due orbitali ibridi sp . Gli altri due orbitali $2p_y$ e $2p_z$ non sono ibridati e sono perpendicolari fra loro e ai due sp .

Circa l'energia relativa posseduta dagli orbitali atomici del carbonio la **Figura 1.10** ci consente di stabilire quanto segue:

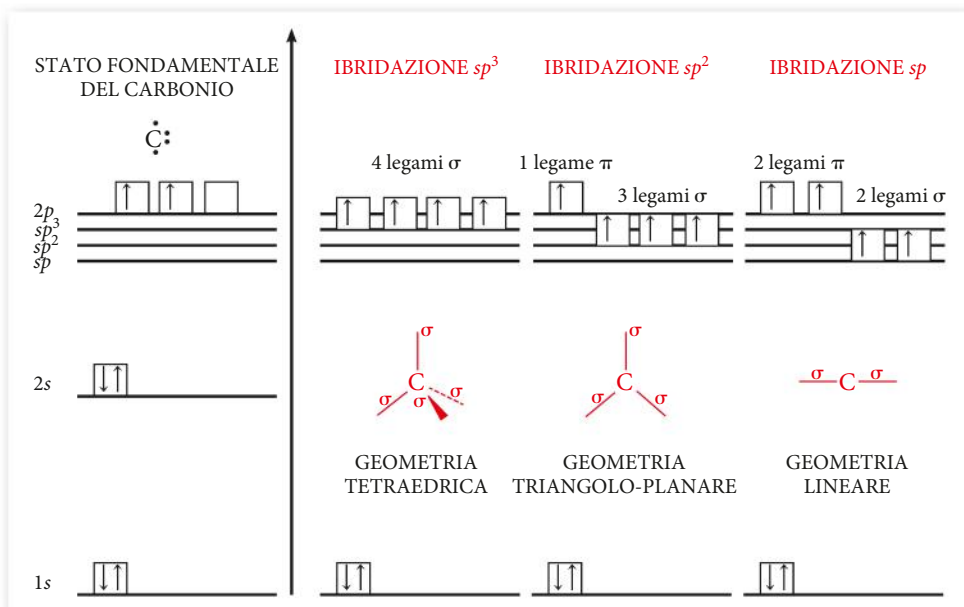
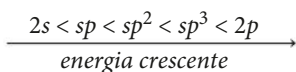
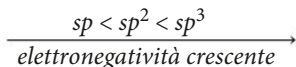
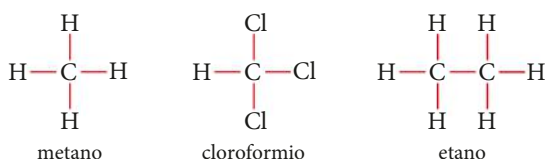


Figura 1.10 Energie relative agli orbitali ibridati. Gli orbitali ibridi formano solo legami σ di geometria diversa. Per esempio i quattro orbitali sp^3 formano quattro legami σ disposti a $109,5^\circ$, quelli sp^2 tre legami σ disposti a 120° e gli orbitali sp due legami σ a 180° l'uno dall'altro. Inoltre, il carbonio ibridato sp^2 può intrattenere un legame π aggiuntivo e quello sp due legami π .

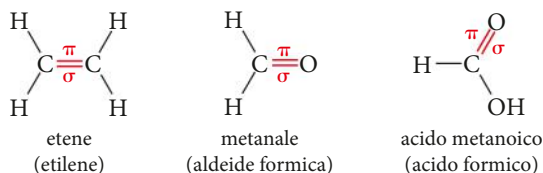
Inoltre, siccome varia la percentuale di orbitale $2s$ (l'orbitale più vicino al nucleo esercita una forza di attrazione maggiore sugli elettroni di legame) nei tre ibridi è diversa anche l'elettronegatività:



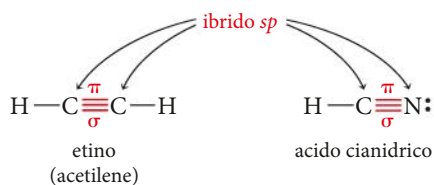
In sintesi, quando il carbonio è impegnato in legami covalenti semplici, come nelle molecole seguenti, utilizza l'ibridazione sp^3 , formando quattro legami σ .



Nelle molecole che presentano legami doppi, il carbonio è ibridato sp^2 e forma tre legami σ e un legame π (anche l'atomo di ossigeno unito al carbonio è ibridato sp^2).



Infine, nelle molecole che presentano tripli legami, il carbonio è ibridato sp e forma due legami σ e due legami π .



1.9 Doppi e tripli legami

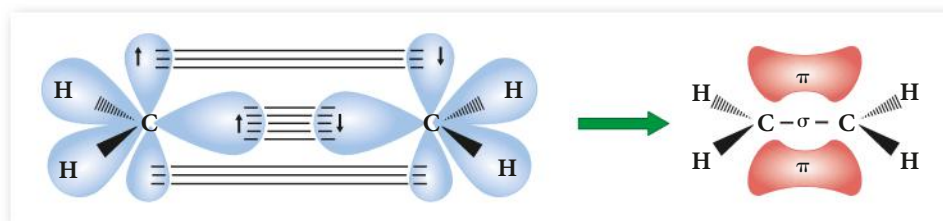
Quando fra due atomi ci sono due o tre legami, soltanto il primo è di tipo σ , mentre gli altri sono di tipo π . Perciò, nella molecola di azoto (N_2), uno soltanto dei tre legami covalenti è σ ; gli altri due sono π (lo stesso accade per $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$, acetilene):



Per maggiore chiarezza e per distinguere il legame σ da quello π , esaminiamo le strutture di due importanti idrocarburi insaturi: l'*etilene* ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) e l'*acetilene* ($\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$).

Ciascun carbonio dell'*etilene* è ibridato sp^2 , pertanto forma tre legami σ (con i due atomi di idrogeno e con l'altro atomo di carbonio) (**Figura 1.11**).

Figura 1.11 La formazione dell'*etilene*. Si noti il legame σ centrale, lungo la congiungente i due atomi di carbonio, e quello π , ottenuto dalla sovrapposizione laterale degli orbitali $2p_z$. Le frecce contrapposte indicano gli spin dei due elettroni che occupano sia l'orbitale σ sia l'orbitale π .



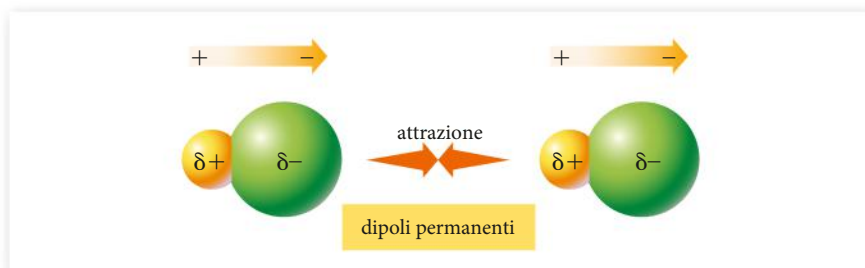
Ciascun carbonio, per di più, ha un elettrone nell'orbitale $2p_z$ non ibridato. Nell'*etilene* i due orbitali $2p_z$ (uno per ciascun atomo di C) si combinano lateralmente, dando forma al legame covalente π .

Nella **Figura 1.11** lo «scheletro» dell'*etilene* è costituito dai legami σ , mentre le due nubi elettroniche, disposte sopra e sotto il piano della molecola, individuano il legame π e la zona in cui è probabile rinvenire i due elettroni con spin opposto (come stabilisce il *principio di Pauli*).

A. Attrazioni dipolo-dipolo e forze di van der Waals

Le molecole polari, che formano *dipoli permanenti*, si attraggono vicendevolmente originando deboli legami intermolecolari (**Figura 1.13**).

Figura 1.13 Attrazione dipolo-dipolo fra molecole polari.

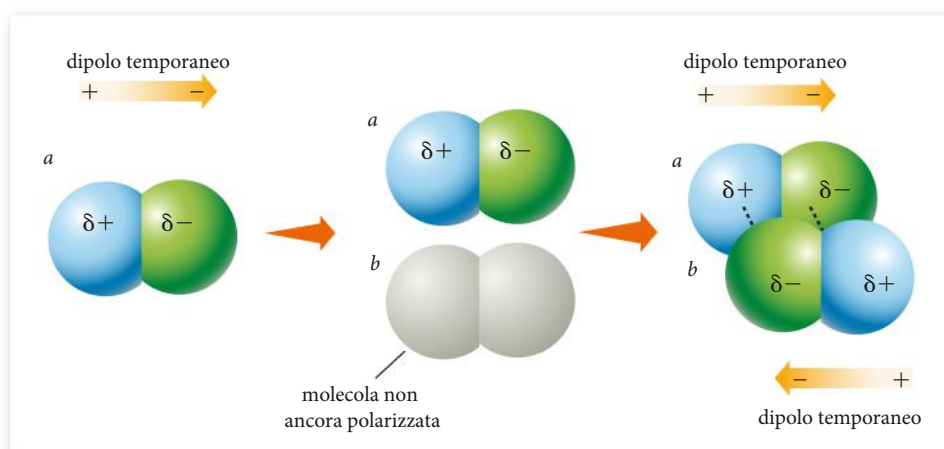


Tuttavia, anche molecole come H_2 , N_2 e gas nobili monoatomici, quali He, Ne, Ar, hanno una piccola polarità, dipendente da un'istantanea asimmetria atomica o molecolare. Infatti gli elettroni, per esempio nella molecola N_2 , non sono sempre distribuiti con perfetta simmetria; può formarsi quindi un *dipolo temporaneo*, che esercita forze di attrazione sulle molecole vicine. A questo tipo di attrazione appartengono le **forze di van der Waals** (**Figura 1.14**).

ricorda

Le **forze di van der Waals** giocano un ruolo decisivo nella interazione tra le molecole.

Figura 1.14 La formazione di dipoli temporanei spiega la debole forza di attrazione fra molecole non polari.



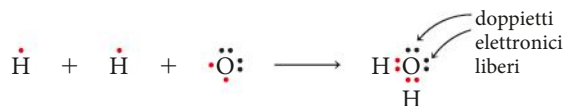
Dobbiamo a tali forze l'esistenza di un buon numero di sostanze solide e liquide. Si tratta, comunque, di forze deboli; infatti, è più facile separare due molecole che gli atomi di una stessa molecola. L'interazione di van der Waals è circa 50 volte più debole del legame covalente.

Si devono, infine, sottolineare i tre punti seguenti.

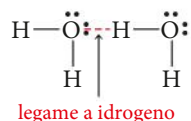
- 1) Le attrazioni di van der Waals esistono a livello atomico e molecolare, ma sono mascherate dalla presenza di altri legami chimici molto più forti.
- 2) Per i gas nobili (che non formano legami di alcun tipo) sono le uniche forze che ne permettano la liquefazione a temperatura molto bassa (vicina allo zero assoluto per l'elio).
- 3) La forza di gravità, così importante nella nostra esperienza quotidiana, è insignificante (estremamente debole) a livello atomico e molecolare.

B. Legame a idrogeno

Scriviamo la formula dell'acqua secondo la notazione di Lewis:



Risulta facile osservare la presenza di due legami covalenti e di due coppie di elettroni liberi sull'ossigeno. Quest'ultimo è più elettronegativo dell'idrogeno, pertanto i quattro elettroni dei due legami covalenti tenderanno a trovarsi più vicini all'ossigeno. Di conseguenza, l'idrogeno risulta parzialmente positivo e può essere attratto da un doppietto elettronico libero della più vicina molecola d'acqua. Agisce così «da ponte» tra le due molecole. In ciò consiste il **legame a idrogeno**:



Le proprietà del ghiaccio e la solubilità dello zucchero in acqua sono dovute al legame a idrogeno. È un legame debole e interessa i composti in cui l'idrogeno è legato a elementi con valore elevato di elettronegatività quali HF, NH₃, H₂O.

Sebbene il legame a idrogeno sia circa 10 volte più debole di un legame covalente, tale forza attrattiva influenza decisamente le proprietà fisiche delle sostanze in cui è presente.

Nella **Tabella 1.7** il legame a idrogeno è messo in evidenza dalle temperature di ebollizione relativamente elevate dei tre composti (NH₃, H₂O, HF) in confronto a quelle di altri idruri e idracidi dei gruppi V, VI e VII non contenenti tale legame.

Tabella 1.7 Temperature di ebollizione di alcuni idruri e idracidi del V, VI e VII gruppo della tavola periodica.

V	$t_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$	VI	$t_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$	VII	$t_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
NH ₃	-33	H ₂ O	100	HF	19
PH ₃	-88	H ₂ S	-61	HCl	-85



1 Stabilisci la configurazione elettronica dei seguenti elementi: P; S; B; I; K; Mg.

2 Quale elemento, tra i seguenti, non appartiene allo stesso gruppo? Na; Li; Be; Rb.

3 Scrivi le strutture di Lewis per i composti con l'idrogeno dei seguenti elementi: Si; Al; O; Br; Cl.

4 Indica il tipo di legame (ionico, covalente polare, covalente non polare) dei seguenti composti: H_2S ; CH_4 ; K_2O ; $\text{CH}_3\text{—CH}_3$; $\text{CH}_3\text{—OH}$; NH_3 .

5 Descrivi la formazione del legame ionico.

6 Descrivi la formazione del legame covalente.

7 Qual è la sequenza corretta di elettronegatività crescente per i seguenti elementi?

- a) $\text{B} < \text{Br} < \text{C} < \text{N} < \text{O}$
 b) $\text{Br} < \text{B} < \text{C} < \text{O} < \text{N}$
 c) $\text{C} < \text{B} < \text{N} < \text{Br} < \text{O}$
 d) $\text{B} < \text{C} < \text{Br} < \text{N} < \text{O}$

8 Disegna le strutture a puntini per le seguenti molecole.

- a) CCl_4 b) H_2CBr_2 c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
 d) $\text{CH}_3\text{—C(=O)—OH}$ e) $\text{NH}_2\text{—OH}$ f) H_2S

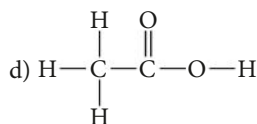
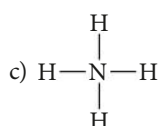
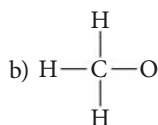
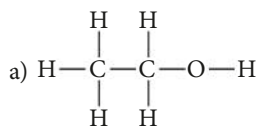
9 Stabilisci quali delle molecole nell'esercizio precedente presentano legami polari e quali non polari.

10 Mostra come «l'architettura molecolare» dipenda dalla struttura elettronica degli atomi che compongono la molecola. Come esempio scegli molecole contenenti atomi di azoto.

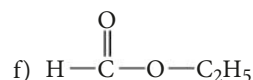
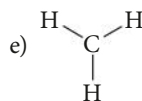
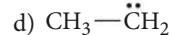
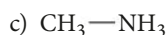
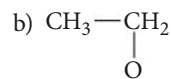
11 Qual è la forma delle seguenti molecole secondo la teoria VSEPR intorno all'atomo centrale (in rosso)?



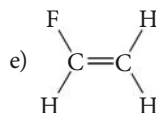
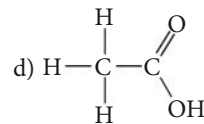
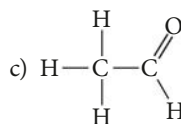
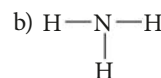
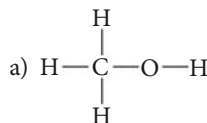
12 Aggiungi gli elettroni mancanti e le cariche necessarie a completare l'ottetto dei singoli atomi componenti i seguenti ioni o molecole.



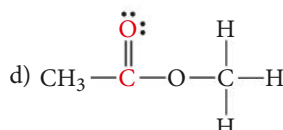
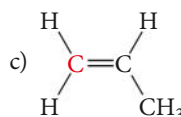
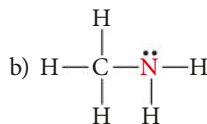
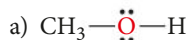
13 Aggiungi gli elettroni mancanti e le cariche (+ o -) necessarie per giustificare il rispetto della regola dell'ottetto per tutti gli atomi componenti i seguenti ioni o molecole.



14 Per ciascun legame assegna la polarità servendoti dei simboli δ^- e δ^+ .

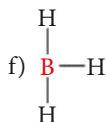
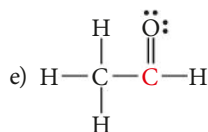
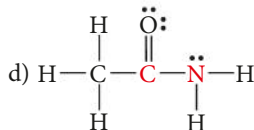
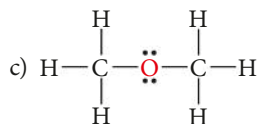
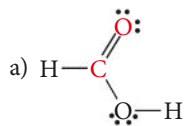


15 Qual è la geometria, secondo la teoria VSEPR, intorno agli atomi scritti in rosso?

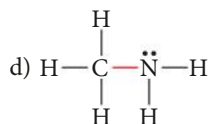
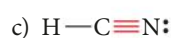
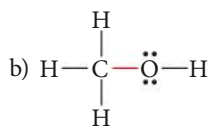
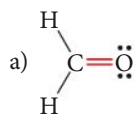


16 Indica il tipo di ibridazione per gli atomi scritti in rosso nel precedente esercizio.

17 Indica il tipo di ibridazione per gli atomi scritti in rosso.



18 In che modo si è formato il legame colorato in rosso? Descrivilo secondo la teoria degli orbitali molecolari. Specifica anche il tipo di ibridazione degli atomi coinvolti.



19 Spiega il significato del termine *ibridazione*. Quanti sono i tipi di ibridi necessari per descrivere le principali strutture organiche?

20 Spiega la differenza fra legame σ e π .

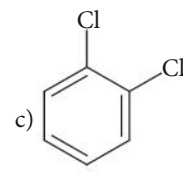
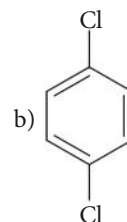
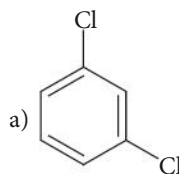
21 A quale tipo di interazione è imputabile la liquefazione a -165°C del metano?

22 Sistema i seguenti composti in ordine di crescente forza di van der Waals: CH_2I_2 ; CH_2F_2 ; CH_2Cl_2 ; CH_2Br_2 .

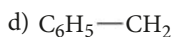
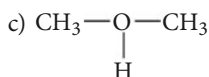
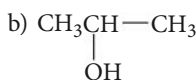
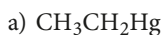
23 L'etanolo, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ha un punto di ebollizione più alto dell'etere dietilico, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Qual è l'ipotesi più plausibile sulla natura delle forze intermolecolari dei due liquidi?

24 Il metanolo, CH_3OH , è solubile in acqua e il metano non lo è. Perché?

25 Possono formare legami a idrogeno le tre molecole illustrate? Motiva la tua risposta.



26 Aggiungi le cariche (+ o -) e gli elettroni mancanti a ciascuna delle seguenti specie.



27 Quali composti esistono in forma di ioni allo stato liquido?



28 Quali atomi non hanno un otteetto completo?



29 Il chetene, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, e l'allene, C_3H_4 , presentano molecole con due doppi legami. Disegna le loro strutture di Lewis.

30 Disegna le strutture di Lewis per le seguenti specie.



31 Quale geometria assumono le molecole e gli ioni riportati di seguito?



32 In base alla teoria VSEPR, qual è la struttura del diclorometano?

33 Quale reazione non è corretta e perché?

